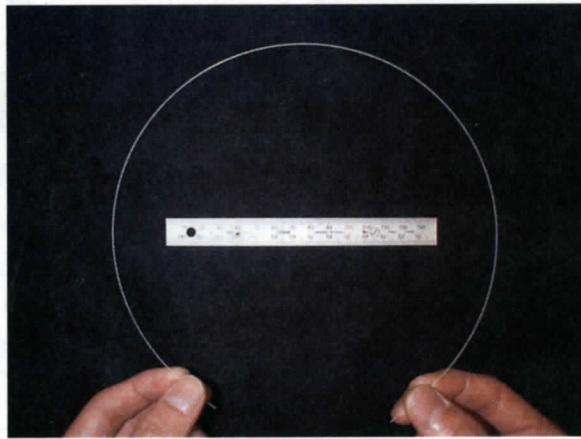


MGC材料のバルクおよびファイバーによる耐熱強度 材応用新規複合材料の開発

著者	吉川 彰
URL	http://hdl.handle.net/10097/41618



MG C材料のバルクおよびファイバーによる 耐熱強度材応用新規複合材料の開発



(課題番号 12555205)

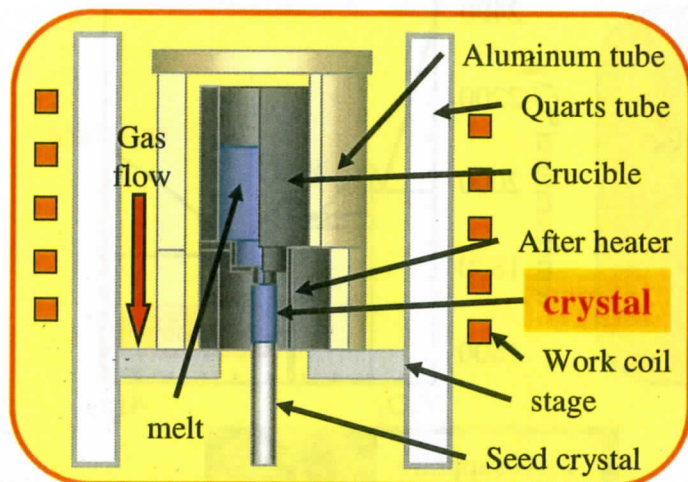
平成12年度～平成14年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者 吉川 彰
(東北大学多元物質科学研究所・助手)

Micro-Pulling-Down method

- new method to create novel crystals -



Specification

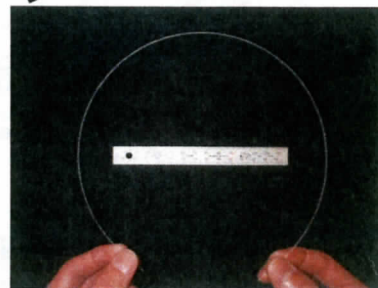
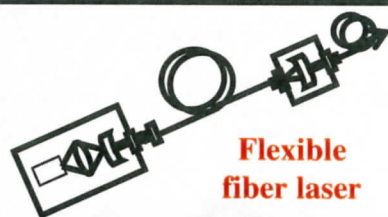
- Quick sample preparation with 50 - 200 times faster than ordinal method
- Segregation control with growth velocity and diffusion boundary distance.
- Single process shape control with plate, bulk, extremely thin fiber crystals

Comparison with Bridgman method

	Bridgman method	Micro-Pulling Down method	Modified-Pulling Down method
Melt-Crystal (liquid-solid) Interface	Melt → Crystal ←	Melt → Crystal ←	Melt → Crystal ←
Thermal gradient	2~3 °C/mm	150°C/mm	100 °C/mm
Growing speed	~5mm/hr	~ 1500 mm/hr	~1000 mm/hr
Strength of eutectics	○	⊙	⊙
Diameter control	×	△	○
Bulk growth	○	×	○

Crystals grown by μ -PD method

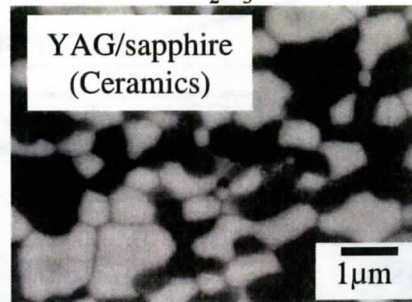
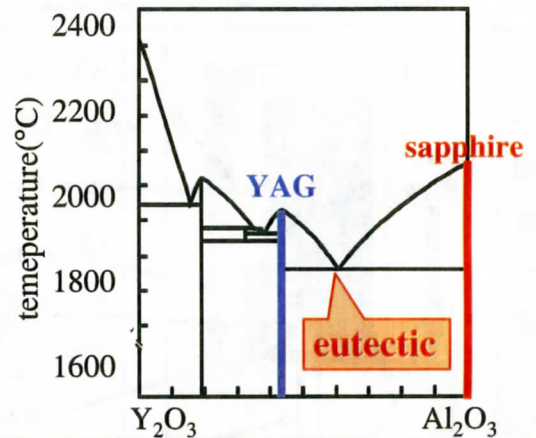
Materials	Application
LN, KLN, BNN, ...	SHG
SiGe	Solar cell
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	Superconductor
$\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Faraday rotator
Garnet crystals	Fiber laser, Scintillator
Al_2O_3	Fiber laser, medical texture
Eutectics (MGC)	Structural materials at high temp.



Flexible fiber (MGC)

What is MGC(Melt Growth Composite) ?

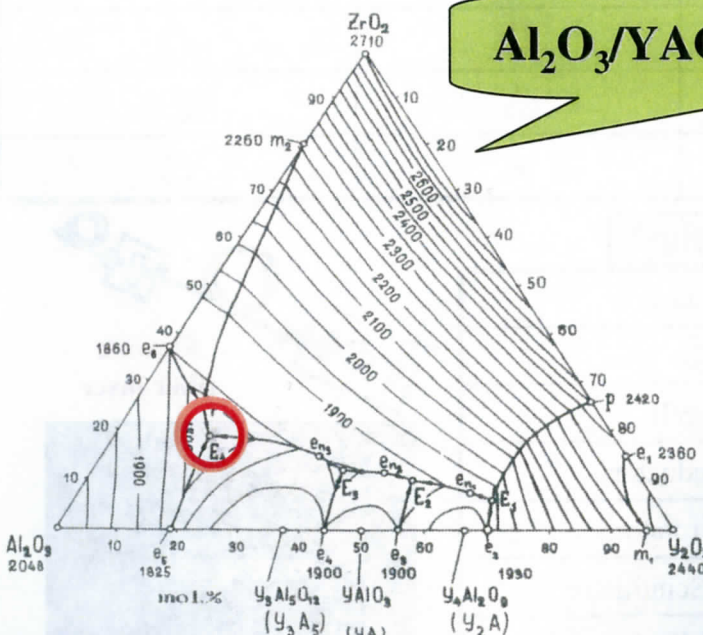
- ◆ Oxide eutectics grown from the melt
- ◆ Eutectic phases form the 3D networks
- ◆ Excellent thermal stability near the melting temperature
- ◆ Excellent oxidation resistively



- 3D eutectic network
- No impurity phase at the phase boundary
- No grain growth in the high temperature

- Components are poly crystals
- Impurity phases exist at the boundary
- Grain growth occur in the high temperature

Al₂O₃/YAG/ZrO₂ phase diagram



Al₂O₃/YAG/ZrO₂ ternary composition :

Al₂O₃ 65mol % Y₂O₃ 16mol % ZrO₂ 19mol %

Growth Condition

Crucible : Ir

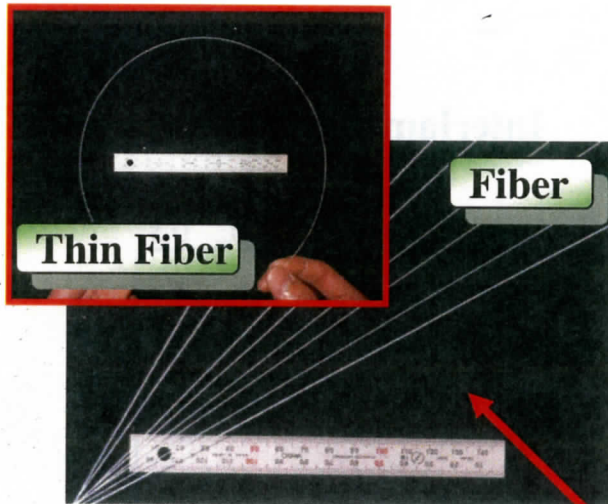
Seed : Sapphire <0001>

Atmosphere : Ar flow

Melting Temp. : 1715±30 °C

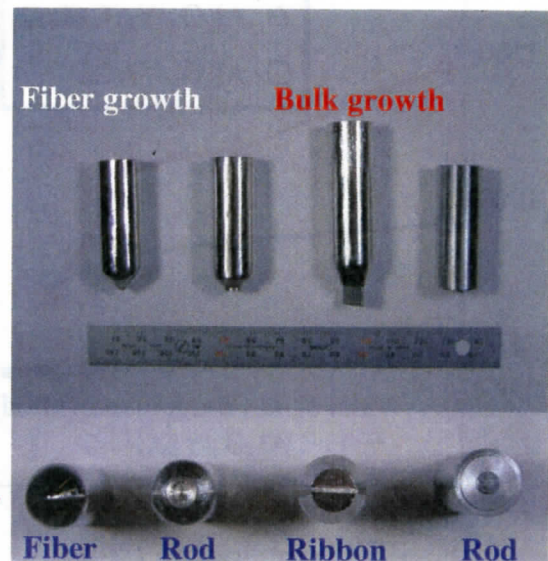
Growth speed : 0.1~ 15 mm/min

Shaped Crystal Growth with the Modification of the Crucible

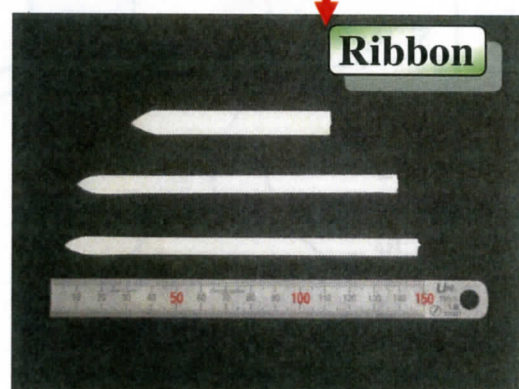
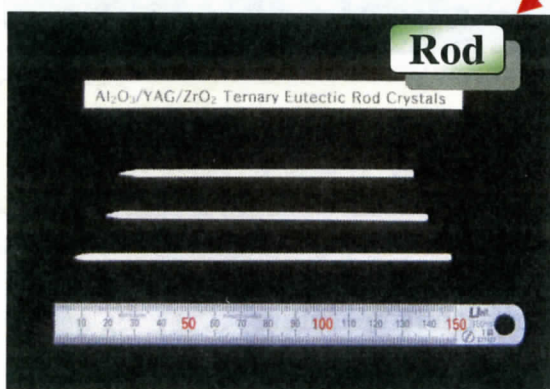


MGC fiber grown by the μ -PD method

Growth rate : 0.1 - 15 mm/min
Diameter : 0.15 - 2 mm
Full length : 500 mm



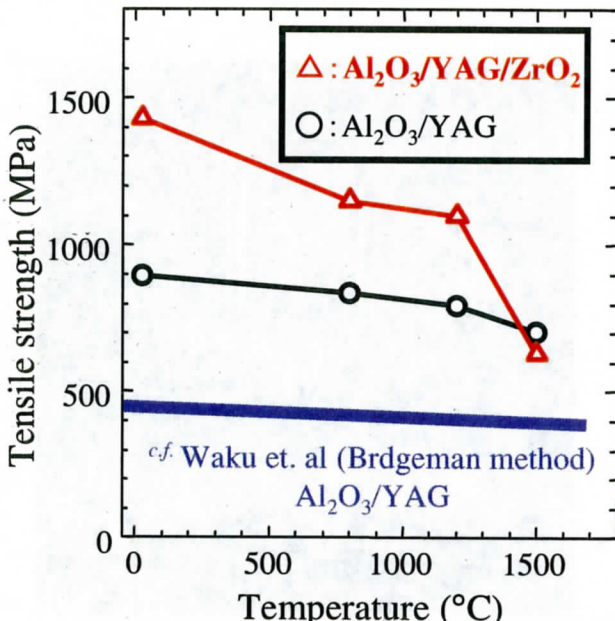
MGC bulk



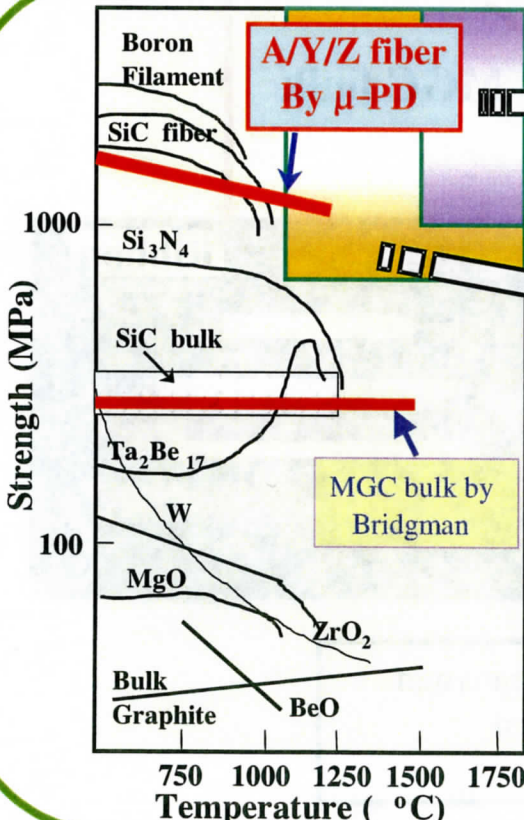
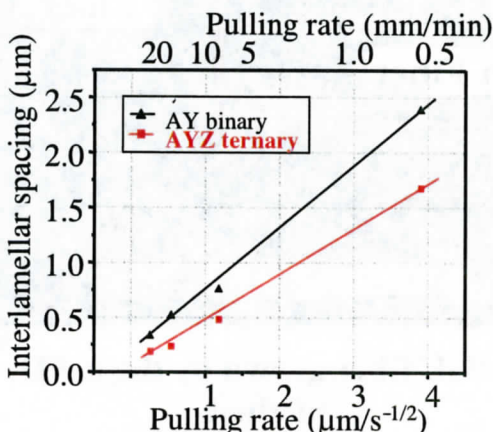
Growth rate : 0.05 ~ 5 mm/min
Diameter : 2 ~ 10 mm
Length : 140 mm

Research Summary

Tensile strength



Interlamellar spacing



Improve the Energy efficiency in Gas turbine

Engine part of Supersonic airplane

Engine part of Automobile

Low density, increasing the operation temperature . . .

- Improve energy efficiency
- Reduce CO₂, NO_x

Save Energy & Environment

はしがき

本報告書は平成 12 年度から平成 14 年度にわたり、文部科学省・科学研究補助金・基盤研究 B(2)によって遂行された研究課題「MGC 材料のバルクおよびファイバーによる耐熱強度材応用新規複合材料の開発」の成果をとりまとめたものである。

一方向凝固酸化物共晶体 (MGC 材料) の組織および構造をサブミクロンからナノスケールで制御することによって得られる「耐熱強度材料」は、酸化物材料であるが故に、耐酸化性に優れるに加えて、高温では破断時に合金系で見られる転位が発生するため塑性変形が起こり、構造材料としての高い信頼性が得られる可能性を秘めている。この材料が火力発電のガスタービン、航空宇宙分野等の極限条件において使用可能な材料となる可能性に着目した本材料開発研究では、形状制御型結晶成長という概念を取り入れ、以下に示す新しい研究展開を計った。

具体的には、ファイバー形状、ロッド形状、リボン形状における融液成長時の制御法に対する制御パラメータを検討し、得られた知見を基に組織制御を実現し、共晶組織の均質化パラメータ、ミクロンオーダーの形成メカニズム及びそれらの制御法と合わせた理論の確立と制御の実現を目論んだ。

結果としてファイバー形状、ロッド形状、リボン形状の制御パラメータが明らかとなり、150 $\mu\text{m}\phi$ 以下の径のファイバー、3mm ϕ のロッド、5mm 幅、1mm 厚のリボン状結晶作製法が確立された。また、組織の微細化・均質化制御パラメータが解明され、当初 30 μm であった微細組織は 20nm まで微細化・均質化された。表面と内部とどの厚さまで共晶組織が均質に存在するかに関しても、原子間力顕微鏡 (AFM) などの活用により解明された。

本研究において、形状制御におけるパラメータが明らかとなり、それぞれの形状制御結晶において均質な微細組織が得られたが、この結果は、今後、MGC 材料を様々な分野に展開し、そのデバイス化を具体的に考える際に強い存在感を示す研究となると自負している。

最後に、本研究を実施するに当たってご協力頂いた分担・協力研究者、共同研究者の方々、ならびに、多くの御支援下さった方々に対し、深く感謝いたします。

平成 15 年 3 月 研究代表者 吉川 彰

平成 12 年度～平成 14 年度

科学研究補助金・基盤研究 B(2)

研究課題 MGC 材料のバルクおよびファイバーによる耐熱強度材
 応用新規複合材料の開発

研究番号 1 2 5 5 5 2 0 5

研究組織

研究代表者 吉川 彰(東北大学多元物質科学研究所・助手)

研究経費 平成 12 年度 4,000 千円

 平成 13 年度 3,400 千円

 平成 14 年度 3,700 千円

 計 11,100 千円

研究成果

本研究は、一方向凝固酸化物共晶体（MGC 材料）を対象材料とし、「結晶作製技術の確立（バルクの形状制御法とファイバーの細径化）」、「新素材探索（三元系共晶体への展開）」、「複合化プロセスの最適化」の三つを核として推進してきた。

本研究の成果は、以下のように総括される。

1. 超高融点酸化物単結晶作製技術の確立

当研究室独自開発のマイクロ引き下げ法に、坩堝形状・断熱材・hot zone の構造などの改良を加え、超高温域での結晶作製を可能とした。その上で、2000°C 域の高融点をもつ $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TAG, 融点 1970°C)・ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG, 融点 1930°C) などのガーネット型酸化物と Al_2O_3 (sapphire, 融点 2050°C) との共晶体や、 ZrO_2 などを加えた三元系共晶体のバルク結晶を安定的に作製する技術を確認した。

この技術は高温構造材料用の共晶体材料だけでなく、レーザーや光学関連の単結晶ファイバー、医療用単結晶ファイバーなどの多様な分野まで応用が可能となると予想される。

2. 共晶体結晶の細径化・形状制御技術確立

MGC 材料を構造材料として用いる場合、バルク結晶の作製技術は必須であり、また結晶作製時に成型体として結晶を作製できることは、コスト面で大きなアドバンテージとなる。また MGC 材料を強化用ファイバーとして用いることを想定した場合、フレキシビリティを持ったファイバーを作製できることは大きな利点となる。

結晶の形状制御を行うために、結晶作製時の坩堝先端のメニスカス部に着目し、この坩堝先端の形状とファイバー結晶の径の間に強い相関関係が存在することを見出した。この解析結果を応用し、一般的に使用している坩堝に改良を加えて、改良型マイクロ引き下げ法（Modified-Micro-Pulling-Down method）を開発した。この改良型マイクロ引き下げ法により、ロッド状、ファイバー状、リ

ボン状などの種々の形状の共晶体結晶の作製に成功し、バルク結晶としては5mmφまでのロッドおよび幅10mmの板状の形状をもつバルク結晶の形状制御に成功した。また直径150μmφまでの細径ファイバーを作製できる技術を実現した。

この形状制御技術は共晶体のみならず他の単結晶作製時にも応用可能であり、今後は構造材料用のみならず、医療分野をはじめ、レーザー光学、多様な分野への応用が期待される。

3. MGC 材料の新規共晶組成の探索

Sapphire/YAG 二元系において、μ-PD 法を用いて微細組織の制御を行い、従来法を上回る特性を達成したが、更なる高特性化を目指し、新規共晶組成の探索を行った。その結果、sapphire/YAG/zirconia 三元系において、1500℃までの温度において sapphire/YAG 二元系を上回る強度を示すことを見出し、この組成の共晶体の作製技術を確立した。

この材料の高温強度特性を評価するため、引っ張り強度を室温（大気中）および1500℃（アルゴン中）において測定した。その結果これまでに、室温（大気中）で1730MPa、1200℃（アルゴン中）で970MPa という世界最高強度値を得た。

この値は、自動車等のエンジンパーツなどに要求される水準を達成しており、今後の実用化に向けた大きな前進と言える。

発表論文

発表論文及びブック

(1) 学会誌

1. A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J.H. Lee, S.D. Durbin, B.M. Epelbaum, D.H. Yoon, T. Fukuda and Y. Waku

Phase identification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ (RE=Sm-Lu, Y) eutectics

Journal of Crystal Growth, 218 (2000) 67-73.

2. S.D. Durbin, A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J.H. Lee, B.M. Epelbaum, T. Fukuda and Y. Waku

Microstructure and mechanical properties of oxide eutectic fibers

Materials Research Society Symposium Proceedings, 581 (2000) 577-582.

3. G. Boulon, A. Collombet, A. Brenier, M. Cohen-Adad, A. Yoshikawa, K. Lebbou, J.H. Lee and T. Fukuda

Structural and spectroscopic characterization of nominal $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ Oxyapatite single crystal fibers grown by the micro-pulling-down method
Advanced Materials, 11 (2001) 263-270.

4. A. Yoshikawa, K. Kagamitani, D.A. Pawlak, H. Sato, H. Machida and T. Fukuda

Czochralski growth of $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ single crystal for faraday rotator

Materials Research Bulletin, 37 (2001) 1-10.

5. J. H. Lee, A. Yoshikawa, T. Fukuda and Y. Waku

Growth and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic fibers

Journal of Crystal Growth, 231 (2001) 115-120.

6. J.B. Shim, J.H. Lee, A. Yoshikawa, M. Nikl, D.H. Yoon and T. Fukuda

Growth of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal by the micro-pulling-down method from bismuth rich composition

Journal of Crystal Growth, 243 (2002) 157-163.

7. J.B. Shim, A. Yoshikawa, M. Nikl and T. Fukuda

Eu^{3+} doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ fiber single crystals grown by the micro-pulling-down method

Journal of Crystal Growth, 245 (2002) 67-72.

8. A. Yoshikawa, T. Akagi, M. Nikl, N. Solovieva, C. Dujardin, C. Pedrini and T. Fukuda

$\{\text{Y}_{3-x}, \text{Yb}_x\}[\text{Ga}]_2(\text{Ga})_3\text{O}_{12}$ and $\{\text{Lu}_2\text{Yb}_1\}[\text{Al}]_2(\text{Al})_3\text{O}_{12}$ single crystals for scintillator application grown by the modified micro-pulling-down method

Nucl. Instrum. Method Phys. Res., 486 (2002) 79-82.

9. A. Yoshikawa, J.H. Lee, S.D. Durbin and T. Fukuda

Atomic force microscopy study on sapphire/YAG eutectic fiber

Applied Physics A, Materials Science & Processing, 76 (2003) 213-217.

(2) 口頭発表(国際会議)

1. J.H. Lee, A. Yoshikawa, Y. Waku and T. Fukuda

Growth and characterization of Al_2O_3 -based $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ZrO_2 binary and ternary eutectic fibers

2001 Korea-Japan Crystal Growth Seminar (April 27-29, 2001, Seoul, Korea)

2. A. Yoshikawa, T. Fukuda J.H. Lee and Y. Waku

Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic for high temperature structural materials: fiber and bulk growth by the modified-pulling-down method

8th Annual international Conference on Composites Engineering (August 5-11, 2001, Tenerife, Spain)

3. J.H. Lee, A. Yoshikawa, Y. Waku and T. Fukuda

Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic crystals by the modified-pulling-down method and its microstructural and mechanical properties

The 13th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (August 12-16, Burlington, USA)

4. Y. Kagamitani, D.A. Pawlak, H. Sato, A. Yoshikawa, H. Machida and T. Fukuda

Terbium-Scandium-Aluminum garnet growth and its magneto-optical properties

The 13th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (August 12-16, Burlington, USA)

5. J.H. Lee, A. Yoshikawa, Y. Murayama, S. Hanada, Y. Waku and T. Fukuda

Growth of Al_2O_3 -based YAG, ZrO_2 binary and ternary eutectic crystals

The 2nd Asian Conference on the Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-2), August 28-31, Seoul, Korea

6. J.B. Shim, A. Yoshikawa, M. Nikl, D.H. Yoon and T. Fukuda

Growth of Eu^{3+} doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal grown by the micro-pulling-down method

The 2nd Asian Conference on the Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-2),

August 28-31, Seoul, Korea

(3) ブック

1. 吉川 彰

応用物理ハンドブック 第2版 ファイバー Chapter 7.2.8c

応用物理学会編、丸善株式会社 In press.

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。